

THOMSON

DELPHION

Log Out

Work Files

Saved Searches

My Account

Search: Quick/Number Boolean Advanced Derwent

The Delphion Integrated View: INPADOC Record

Get Now: ☒ PDF | [More choices...](#)Tools: Add to Work File: [Create new W](#)View: Jump to: [Top](#) [E](#)Title: **JP11513042T2:**Country: **JP Japan**Kind: **T2 Publ. unexam. Pat. Appl. based on Internat. Appl. I**Inventor: **None**Assignee: **None**Published / Filed: **1999-11-09 / 1997-07-24**Application Number: **JP1997000508532**IPC Code: **C07C 62/32; B01D 1/00; C07C 51/48; C11C 1/00; C11B 1/10;**ECLA Code: **None**Priority Number: **1997-07-24 WO1997ES0000190**
1996-07-25 ES1996000001652INPADOC Legal Status: **None** Get Now: [Family Legal Status Report](#)Designated Country: **AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE CA EP IL JP US**

Family:

PDF	Publication	Pub. Date	Filed	Title
	WO9804331A1	1998-02-05	1997-07-24	PROCESS FOR THE INDUSTRIAL RECOVERY OLEANOLIC AND MASLINIC ACIDS CONTAINED IN OLIVE MILLING SUBPRODUCTS
	US6037492	2000-03-14	1998-03-20	Process for the industrial recovery of oleanolic and acids contained in the olive milling subproducts
	PT0894517T	2003-03-31	1997-07-24	PROCESSO PARA A RECUPERACAO INDUSTF ACIDOS OLEANOLICO E MASLINICO CONTIDC SUBPRODUTOS DA MOAGEM DA AZEITONA
	JP11513042T2	1999-11-09	1997-07-24	
	IL0123795A1	2001-03-19	1997-07-24	PROCESS FOR THE INDUSTRIAL RECOVERY OLEANOLIC AND MASLINIC ACIDS CONTAINED IN MILLING BYPRODUCTS
	IL0123795A0	1998-10-30	1997-07-24	PROCESS FOR THE INDUSTRIAL RECOVERY OLEANOLIC AND MASLINIC ACIDS CONTAINED IN MILLING SUBPRODUCTS
	ES2185957T3	2003-05-01	1997-07-24	PROCESO PARA LA RECUPERACION INDUSTRIAL DE LOS ACIDOS OLEANOLICOS Y MASLINICOS CONTENIDOS EN LOS SUBPRODUCTOS DE PRENSADO DE LA ACEITUNA.
	ES2111498BA	1998-09-01	1996-07-25	PROCEDIMIENTO DE APROVECHAMIENTO INDUSTRIAL DE LOS ACIDOS OLEANOLICO Y MASLINICO CONTENIDOS EN LOS SUBPRODUCTOS DE LA MOLTURACION DE LA ACEITUNA.
				PROCEDIMIENTO DE APROVECHAMIENTO INDUSTRIAL DE LOS ACIDOS OLEANOLICOS Y MASLINICOS CONTENIDOS EN LOS SUBPRODUCTOS DE LA MOLTURACION DE LA ACEITUNA.

Hi
Re

<input checked="" type="checkbox"/>	ES2111498AA	1998-03-01	1996-07-25	DE LOS ACIDOS OLEANOLICO Y MASLINICO CONTENIDOS EN LOS SUBPRODUCTOS DE LA MOLTURACION DE LA ACEITUNA.
<input checked="" type="checkbox"/>	EP0894517B1	2002-10-23	1997-07-24	PROCESS FOR THE INDUSTRIAL RECOVERY OF OLEANOLIC AND MASLINIC ACIDS CONTAINED IN OLIVE MILLING SUBPRODUCTS
<input checked="" type="checkbox"/>	EP0894517A1	1999-02-03	1997-07-24	PROCESS FOR THE INDUSTRIAL RECOVERY OF OLEANOLIC AND MASLINIC ACIDS CONTAINED IN OLIVE MILLING SUBPRODUCTS
<input checked="" type="checkbox"/>	DE69716593C0	2002-11-28	1997-07-24	VERFAHREN ZUR INDUSTRIELLEN WIEDERGEGEWINNUNG VON OLEANOL- UND MASLINSÄUREN AUS NEBENPRODUKTEN BEI DER PRESSUNG VON OLIVEN
<input checked="" type="checkbox"/>	CA2232692AA	1998-02-05	1997-07-24	PROCESS FOR THE INDUSTRIAL RECOVERY OF OLEANOLIC AND MASLINIC ACIDS CONTAINED IN OLIVE MILLING SUBPRODUCTS
<input checked="" type="checkbox"/>	AT0226470E	2002-11-15	1997-07-24	VERFAHREN ZUR INDUSTRIELLEN WIEDERGEGEWINNUNG VON OLEANOL- UND MASLINSÄUREN AUS NEBENPRODUKTEN BEI DER PRESSUNG VON OLIVEN
14 family members shown above				

Other Abstract
Info:

CHEMABS 128(15)179706W DERABS C1998-130454



Nominate this for the Gallery

Copyright © 1997-2004
The Thomson Corporation

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#) | [Help](#)

PCT ORGANIZACION MUNDIAL DE LA PROPIEDAD INTELECTUAL
Oficina Internacional
**SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACION
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)**



<p>(51) Clasificación Internacional de Patentes ⁶ : B01D 11/00, C07C 62/32, C11B 13/00</p>	A1	<p>(11) Número de publicación internacional: WO 98/04331</p> <p>(43) Fecha de publicación internacional: 5 de Febrero de 1998 (05.02.98)</p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border-right: 1px solid black; padding: 5px;"> <p>(21) Solicitud internacional: PCT/ES97/00190</p> <p>(22) Fecha de la presentación internacional: 24 de Julio de 1997 (24.07.97)</p> <p>(30) Datos relativos a la prioridad: P 9601652 25 de Julio de 1996 (25.07.96) ES</p> <p>(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US): UNIVERSIDAD DE GRANADA [ES/ES]; Calle Cuesta del Hospicio, E-18071 Granada (ES).</p> <p>(72) Inventor; e (75) Inventor/solicitante (sólo US): GARCIA-GRANADOS LOPEZ DE HIERRO, Andres [ES/ES]; Facultad de Ciencias, Dpto. Química Orgánica, E-18071 Granada (ES).</p> <p>(74) Mandatario: CRUZ PIZARRO, Luis; Santa Lucia, 2-2ª Planta, E-18071 Granada (ES).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(81) Estados designados: CA, IL, JP, US, Patente europea (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publicada <i>Con informe de búsqueda internacional.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Solicitud internacional: PCT/ES97/00190</p> <p>(22) Fecha de la presentación internacional: 24 de Julio de 1997 (24.07.97)</p> <p>(30) Datos relativos a la prioridad: P 9601652 25 de Julio de 1996 (25.07.96) ES</p> <p>(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US): UNIVERSIDAD DE GRANADA [ES/ES]; Calle Cuesta del Hospicio, E-18071 Granada (ES).</p> <p>(72) Inventor; e (75) Inventor/solicitante (sólo US): GARCIA-GRANADOS LOPEZ DE HIERRO, Andres [ES/ES]; Facultad de Ciencias, Dpto. Química Orgánica, E-18071 Granada (ES).</p> <p>(74) Mandatario: CRUZ PIZARRO, Luis; Santa Lucia, 2-2ª Planta, E-18071 Granada (ES).</p>	<p>(81) Estados designados: CA, IL, JP, US, Patente europea (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publicada <i>Con informe de búsqueda internacional.</i></p>
<p>(21) Solicitud internacional: PCT/ES97/00190</p> <p>(22) Fecha de la presentación internacional: 24 de Julio de 1997 (24.07.97)</p> <p>(30) Datos relativos a la prioridad: P 9601652 25 de Julio de 1996 (25.07.96) ES</p> <p>(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US): UNIVERSIDAD DE GRANADA [ES/ES]; Calle Cuesta del Hospicio, E-18071 Granada (ES).</p> <p>(72) Inventor; e (75) Inventor/solicitante (sólo US): GARCIA-GRANADOS LOPEZ DE HIERRO, Andres [ES/ES]; Facultad de Ciencias, Dpto. Química Orgánica, E-18071 Granada (ES).</p> <p>(74) Mandatario: CRUZ PIZARRO, Luis; Santa Lucia, 2-2ª Planta, E-18071 Granada (ES).</p>	<p>(81) Estados designados: CA, IL, JP, US, Patente europea (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publicada <i>Con informe de búsqueda internacional.</i></p>			
<p>(54) Title: PROCESS FOR THE INDUSTRIAL RECOVERY OF OLEANOLIC AND MASLINIC ACIDS CONTAINED IN THE OLIVE MILLING SUBPRODUCTS</p> <p>(54) Título: PROCEDIMIENTO DE APROVECHAMIENTO INDUSTRIAL DE LOS ACIDOS OLEANOLICO Y MASLINICO CONTENIDOS EN LOS SUBPRODUCTOS DE LA MOLTURACION DE LA ACEITUNA</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Process for the recovery of oleanolic and maslinic acids contained in the subproducts resulting from the milling and processing of olives or parts thereof, either proceeding from three-phases or two-phases presses. This process enables to obtain, by separation and with purities higher than 80 %, of both acids with yields comprised between 0.2 and 1.5 %, as a function of the product and prime material processed. Fundamentally, it comprises selective extractions and fractionation of resulting mixtures with the use of solvents.</p> <p>(57) Resumen</p> <p>Se describe un método de aprovechamiento de los ácidos oleanólico y maslínico contenidos en los subproductos resultantes de la molturación y procesado de la aceituna o sus partes, ya sean procedentes de prensas, de tres fases o de dos fases. Este método de aprovechamiento conduce a la obtención, por separado y con purezas mayores del 80 %, de ambos ácidos, con unos rendimientos comprendidos entre el 0,2 y el 1,5 %, dependiendo del producto y la materia prima procesada. Fundamentalmente consiste en extracciones selectivas y fraccionamiento de las mezclas resultantes mediante disolventes.</p>				

UNICAMENTE PARA INFORMACION

Códigos utilizados para identificar a los Estados parte en el PCT en las páginas de portada de los folletos en los cuales se publican las solicitudes internacionales en el marco del PCT.

AL	Albania	ES	España	LS	Lesotho	SI	Eslovenia
AM	Armenia	FI	Finlandia	LT	Lituania	SK	Eslovaquia
AT	Austria	FR	Francia	LU	Luxemburgo	SN	Senegal
AU	Australia	GA	Gabón	LV	Letonia	SZ	Swazilandia
AZ	Azerbaiyán	GB	Reino Unido	MC	Mónaco	TD	Chad
BA	Bosnia y Herzegovina	GE	Georgia	MD	República de Moldova	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tayikistán
BE	Bélgica	GN	Guinea	MK	Ex República Yugoslava de Macedonia	TM	Turkmenistán
BF	Burkina Faso	GR	Grecia	ML	Malí	TR	Turquía
BG	Bulgaria	HU	Hungría	MN	Mongolia	TT	Trinidad y Tabago
BJ	Benin	IE	Irlanda	MR	Mauritania	UA	Ucrania
BR	Brasil	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Islandia	MX	México	US	Estados Unidos de América
CA	Canadá	IT	Italia	NE	Níger	UZ	Uzbekistán
CF	República Centroafricana	JP	Japón	NL	Países Bajos	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Noruega	YU	Yugoslavia
CH	Suiza	KG	Kirguistán	NZ	Nueva Zelanda	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	República Popular Democrática de Corea	PL	Polonia		
CM	Camerún	KR	República de Corea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kazakstán	RO	Rumania		
CU	Cuba	LC	Santa Lucía	RU	Federación de Rusia		
CZ	República Checa	LI	Liechtenstein	SD	Sudán		
DE	Alemania	LK	Sri Lanka	SE	Suecia		
DK	Dinamarca	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estonia						

PROCEDIMIENTO DE APROVECHAMIENTO INDUSTRIAL DE LOS ACIDOS OLEANOLICO Y MASLINICO CONTENIDOS EN LOS SUBPRODUCTOS DE LA MOLTURACION DE LA ACEITUNA

5

ESTADO DE LA TECNICA.-

El cultivo del olivo posee una gran importancia en los países templados de casi todo el mundo. Su aprovechamiento principal es el aceite de oliva, del que en España se produce actualmente más de un millón de Tm. Los procedimientos clásicos para la

10 molturación de la aceituna y la producción de aceite son los denominados de "tres fases", tanto en forma continua como discontinua. Mediante estos procedimientos, además del aceite, se obtienen subproductos tales como el alpechín, fracción acuosa de la aceituna con o sin adición de agua, y los orujos de diversos tipos, que son generalmente extraídos para un adicional aprovechamiento de aceite. En la

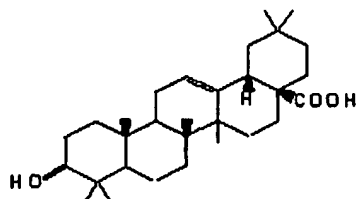
15 actualidad, además de los procedimientos de tres fases, se utiliza el denominado de "dos fases" en el que, además del aceite, se obtiene una masa que contiene los restos de la pulpa y, usualmente aunque no siempre, el hueso de la aceituna, mezclados con el agua de vegetación, dando lugar a un subproducto que se comienza a conocer con el nombre de "alpeorujo".

20 El ácido oleanólico (3-betahidroxi-28-carboxioleaneno) es un ácido triterpénico ubicuamente repartido en el reino vegetal. Así, la base de datos fitoquímica del Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (Dirección Internet <http://probe.nalusda.gov:8300/cgi-bin/browse/phytochemdb>) recoge su presencia en casi un centenar de plantas, entre las que se encuentra la *Olea europaea*, así como

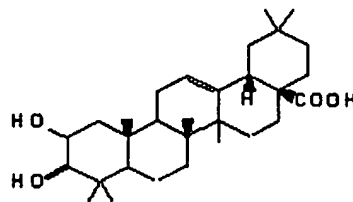
25 una serie de actividades biológicas comprobadas (antiabortivo, anticariogénico, antifertilidad, antihepatotóxico, antiinflamatorio, antisarcómico, preventivo del cáncer, cardiotónico, diurético, hepatoprotector y uterotónico). Son continuas las publicaciones sobre la posible actividad biológica de este ácido y de sus glicósidos. Así, se ha estudiado su actividad como inhibidor de la proliferación de células

30 leucémicas (Essady, D., Najid, A., Simo, A., Denizot, Y., Chulia, A.J. and Delage, C.; *Mediators of Inflammation* (1994) 3, 181-184), como hipoglucemiante

(Yoshikawa,M., Matsuda,H., Harada,E., Mukarami, T., Wariishi, N., Murakami,N. And Yamahara,J.; *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, (1994) 42, 1354-1356) antitumoral (Ohigashi,H., Mukarami,A. and Koshimizu,K *ACS Symposium Series* (1994) 547, 251-261), productor de efectos antagonistas en el shock anafiláctico (Zhang,L.R. and Ma, T.X.; *Acta Pharmacológica Sinica* (1995)16, 527-530), hepatoprotector (Liu,J., Liu,Y.P., Parkinson,A. and Klaasen, C.D. ; *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, (1995) 275, 768-774 ; Connolly, J.D. and Hill, R.A.Natural Product Reports 12, 609-638 (1995), antiinflamatorio (Recio,M.D., Giner,R.M., Manez,S. And Rios, J.L. ; *Planta Medica* (1995) 61, 182-185. Se ha publicado una revisión específica de la actividad farmacológica del ácido oleanólico (Liu, J. *Journal of Ethnopharmacology* (1995) 49, 57-68). El ácido maslínico (2-alfa,3-betadihidroxi-28-carboxioleaneno), también denominado ácido crataególico, es un ácido mucho menos repartido en la naturaleza, habiendo sido detectado en una decena de plantas (Dirección Internet <http://probe.nalusda.gov:8300/cgi-bin/browse/phytochemdb>). Se conoce su actividad como antihistamínico y antiinflamatorio (Dirección Internet <http://probe.nalusda.gov:8300/cgi-bin/browse/phytochemdb>), aunque su escasez hace que no se haya estudiado extensamente. El aislamiento de los ácidos oleanólico y maslínico de las ceras de la superficie del fruto de la *Olea europaea*, ha sido descrito (Bianchi,G., Pozzi,N. And Vlahov, G. *Phytochemistry* (1994) 37, 205-207) mediante la extracción metanólica de olivas previamente lavadas con cloroformo. La separación de este tipo de ácidos ha sido descrita mediante cromatografía en contracorriente de alta velocidad (HSCCC)(Du, Q.Z., Xiong, X.P. and Ito, Y. ; *Journal of Liquid Chromatography* (1995) 18, 1997-2004).



Acido oleanólico



Acido maslínico

DESCRIPCION DE LA INVENCION.-

Las tortas de orujo, procedentes del prensado clásico, el orujo procedente del procesado “en tres fases”, el alpeorujo, procedente del sistema conocido como de “dos fases”, y en general cualquier residuo del procesado de la aceituna completa o sus partes que contengan los residuos de piel original de la misma, con o sin 5 procesamientos posteriores para aprovechar el aceite que contienen, con o sin lavados previos, secados adecuadamente hasta llegar a un grado de humedad adecuado para su extracción con hexano (u otro disolvente o mezclas de disolventes) en la forma usual de las industrias orujeras, se extraen con un disolvente apolar (preferentemente 10 hexano), obteniéndose el conocido aceite de orujo tras la eliminación del solvente. El aceite así obtenido, o bien diluido con hexano, se deja reposar, apareciendo un precipitado blanco, que se puede separar de este aceite por filtración y/o centrifugación, obteniéndose un producto semisólido que, adecuadamente lavado con un disolvente apolar (preferentemente hexano) da lugar al ácido oleanólico, que 15 puede someterse a procesos de decoloración, si se desea. Los “orujo” ya extraídos en la forma descrita anteriormente, serán de nuevo extraídos con un disolvente más polar, preferentemente acetato de etilo, inclusive con gases licuados en condiciones “supercríticas”. El extracto en cuestión se reducirá de volumen por eliminación del disolvente llevándose, preferentemente, a sequedad. El extracto así obtenido será 20 tratado con un solvente más polar que el acetato de etilo, preferentemente metanol, o bien con gases licuados en condiciones “supercríticas”, obteniéndose una solución y un precipitado viscoso, que será separado de la solución mediante centrifugación y/o filtración. Este proceso puede repetirse para aumentar la cantidad de ácido maslínico que resulta de esta operación, como se indica a continuación. Este producto no 25 solubilizado en el metanol o en los gases licuados, será a continuación lavado con un solvente apolar, preferentemente hexano, y preferentemente en caliente, quedando un sólido sin disolver que es ácido maslínico. Puede, por el contrario, hacerse un tratamiento de polaridades inversas, con lo que el producto solubilizado resulta ser fundamentalmente ácido maslínico. La solución polar de acetato de etilo, en su caso, 30 anteriormente mencionada se concentra, preferiblemente a sequedad, y se somete a tratamiento o tratamientos sucesivos con agua a distintos valores de pH. Después de

un tratamiento con agua básica, queda un precipitado, que se separa de las aguas de lavado y que es la sal del ácido maslínico. El posterior tratamiento de esta sal con medios ácidos, preferentemente minerales, o con cualquier tipo de tratamiento de intercambio iónico, conduce al ácido maslínico libre.

5 **EXPLICACION DE LA FIGURA 1.-**

Producto 1: Materia industrial que resulta de la molturación de la aceituna en cualquiera de sus procedimientos, y que contiene la piel de la misma y materiales que le acompañan.

Operación (A): En su caso, eliminación de agua que contiene el producto 1 hasta un
10 contenido en agua inferior al 15% (Producto 2). Se pueden emplear, entre otros, hornos rotatorios o secados en contracorriente. Por ejemplo, partimos de 350 kg de este producto 2.

Operación (B): Extracción con hexano del Producto 2. Puede ser en forma continua o discontinua. Esta operación aprovecha unos 21 kg de los 350 kg originales
15 (alrededor del 6%).

Operación (C): Extracción con acetato de etilo del sólido insoluble en hexano (producto 5), procedente de la operación anteriormente descrita (B). Puede ser en forma continua o discontinua. Esta operación aprovecha, aproximadamente, otros 24 kg del producto original (alrededor del 6.5 % con respecto al producto 2).

Operación (D): Concentración parcial del producto 3 y separación del precipitado por
20 filtración y/o centrifugación, o bien concentración completa del producto 3 y posterior dilución con hexano, filtrando y/o centrifugando el sólido precipitado, que se lavará repetidamente con disolventes (p.e. hexano). Así se obtendrá una disolución que, tras la eliminación del solvente dará lugar a aceite (19.5 kg) (producto 4), y a
25 ácido oleanólico (0.07% del producto 2), que podrá someterse a procesos de decoloración.

Operación (E): Concentración del extracto de acetato de etilo, procedente de la operación (C), y lavado del sólido (24 kg) resultante con metanol (75 kg), separando la disolución resultante (producto 7) del sólido insoluble (producto 8), por filtración
30 y/o centrifugación.

(F):Lavado con hexano en caliente del sólido (8), procedente de la operación descrita en (E), separando el sólido residual (ácido maslínico 0.04 a 0.2% respecto del producto 2) de las disoluciones resultantes (10), por filtración y/o centrifugación.

(G) :Concentración de la disolución metanólica procedente de la operación (E) y lavado del sólido resultante con agua (75 kg), preferentemente en caliente, separando la parte insoluble (producto 11) de la disolución (12) por filtración y/o centrifugación.

(H) :Tratamiento con agua basificada (75 kg), p.e. con hidróxido sódico al 5%, obteniéndose una disolución (14) y un conjunto de sales poco solubles de ácido maslínico , que se separan de la referida disolución por filtración y/o centrifugación. Posteriormente se libera el ácido maslínico por tratamiento de las sales en medios ácidos (0.15 a 0.35% respecto del sólido 2).

A continuación se indicará un ejemplo de la realización práctica del procedimiento objeto de la presente Patente.

15 Ejemplo.- Se parte de 1000 kg de alpeorujo procedente de la molturación de la aceituna por el procedimiento denominado de “dos fases”. Se procede a secar este alpeorujo, en un horno rotatorio adaptado al efecto, eliminando la mayor parte del agua que contiene hasta alcanzar una humedad del alrededor del 8%, obteniéndose de esta forma unos 350 kg de una materia susceptible de aprovechamiento, que se extrae a continuación con hexano en unas instalaciones típicas de la industria orujera. El extracto hexánico contiene alrededor del 6 % en peso de materia no volátil, y está constituido en su mayoría por el denominado aceite de orujo (entre el 5 y el 6%), en una proporción muy variable dependiendo de la calidad, naturaleza e “historia” del orujo procesado. En aceite así obtenido (unos 21 kg) se diluye con 50 litros de hexano y se deja reposar a temperatura ambiente hasta que aparezca un precipitado blanquecino, que se separa de la disolución por centrifugación. El sólido así obtenido se somete a lavados sucesivos con hexano, procediendo a separar en cada paso el sólido de la solución resultante mediante centrifugación. La soluciones resultantes se llevan a sequedad y el residuo se somete a nuevos lavados con hexano. El sólido resultante se añade al primer sólido obtenido, resultando en su conjunto un rendimiento próximo al 0.1% de ácido oleanólico con una riqueza mínima del 85%,

siendo ácido maslínico la principal materia que le acompaña (alrededor del 10%) así como restos de materias grasas. Tras disolver el ácido oleanólico en una mezcla de cloroformo/metanol, se agrega carbón activo, se hierve unos minutos, se filtra o centrifuga y se lleva a sequedad, resultando unos 350 g (entre el 0.07 y el 0.1% respecto al alpeorujo seco) de ácido oleanólico blanco, con una riqueza superior al 85%, contrastada por resonancia magnética nuclear y por cromatografía. El alpeorujo sólido ya extraído con hexano, del que quedan alrededor de 325 kg, se somete a extracción con acetato de etilo, en las mismas instalaciones que las descritas para la extracción con hexano. Se obtiene así una disolución de acetato de etilo que se concentra a vacío hasta un contenido de materia sólida de alrededor de un 50% y se termina de llevar a sequedad mediante atomización, resultando unos 24 kg de materia sólida que se tratan con 150 litros de metanol a ebullición, dejando enfriar reposando, centrifugando a continuación. El sólido obtenido se lava con hexano en caliente, obteniéndose unos 150 gramos de sólido lavado, que se separa por centrifugación de las soluciones hexánicas. Este sólido se disuelve en una mezcla de cloroformo/metanol y se decolora con carbón activo, obteniéndose así unos 130 gr (0.04% con respecto al alpeorujo seco procesado) de un sólido blanco que es ácido maslínico, con una riqueza mayor del 85%, al que acompaña alrededor de un 10% de ácido oleanólico. Los materiales solubilizados en metanol se llevan a sequedad mediante los procedimientos descritos para el extracto de acetato de etilo, repitiéndose el tratamiento con metanol, resultando nuevos lotes de ácido maslínico hasta alcanzar, aproximadamente, un 0.2% de rendimiento en esta fase del proceso. El conjunto de las materias solubilizadas en metanol (unos 23 kg) se llevan a sequedad mediante la combinación de procedimientos descritos para el extracto de acetato de etilo, tratándose a continuación con 75 litros de agua a ebullición, separando los materiales no disueltos de la solución acuosa por centrifugación. Posteriormente se hace otro tratamiento en caliente con el mismo volumen de agua que contiene un 5% de bicarbonato sódico, separando igualmente la disolución acuosa bicarbonatada del sólido residual. La parte no soluble se trata a continuación con el mismo volumen de agua que contiene un 5% de hidróxido sódico. Se separa la fase acuosa de un material sólido de color marrón constituido fundamentalmente por

sales sódicas de ácido maslínico, que constituyen entre el 0.2 y el 0.5 % en peso con respecto al alpeorujo seco original, dependiendo además del rendimiento de maslínico que se haya conseguido en la fase anterior. El tratamiento posterior de este sólido, previamente molido, en caliente con agua acidificada con ácido clorhídrico conduce al ácido libre, que se separa por centrifugación y se somete a decoloración con carbón activo como se ha descrito anteriormente. Se obtiene así, entre las dos fases de obtención del ácido maslínico, alrededor de un 0.5% del mismo con una riqueza superior al 85%, si bien los rendimientos, como sucede también con el ácido oleanólico dependen en cierta medida de la variedad de aceituna, del grado de madurez, de la "historia" del alpeorujo, y muy especialmente de la relación en peso entre las materias (pulpa y hueso) que, en su conjunto, formen el alperujo original.

REIVINDICACIONES.-

- 1) Procedimiento para la obtención de los ácidos 3-betahidroxi-28-carboxioleaneno
5 (oleanólico), 2-alfa,3-betadihidroxi-28-carboxioleaneno (maslínico) y productos
derivados a partir de los residuos de molturación de la aceituna completa o sus
partes, de las tortas de orujo producidas en las almazaras de prensas, de los orujos
procedentes de las almazaras de tres fases y de los alpeorujos procedente de la
extracción de aceite de la aceituna en la modalidad conocida como sistema de "dos
10 fases", caracterizado por el aislamiento de ambos ácidos por separado con riquezas
superiores al 80% mediante extracciones selectivas de los indicados ácidos y/o
eliminación de los productos acompañantes de los mismos mediante disolventes,
incluyendo las extracciones con gases licuados.
- 15 2) Procedimiento de obtención del ácido oleanólico (principalmente) y maslínico y
productos derivados, según reivindicación primera, caracterizado por someterse los
residuos de la molturación (tal cual, diluidos con agua u otro disolvente o mezcla
de ellos, filtrados y/o decantados y/o centrifugado, parcial o totalmente desecada
cualquiera de las fases resultantes en su caso de las operaciones de separación
20 sólido-líquido) a extracción, preferentemente a reflujo mediante hexano, otros
solventes apolares, o mezclas de ellos, disolventes de los ácidos oleanólico y/o
maslínico, con o sin extracciones previas de otros solventes.
- 3) Procedimiento de obtención de ácido oleanólico (principalmente), maslínico y
25 productos derivados, según reivindicaciones primera y segunda, caracterizado por
separar por decantación y/o filtración y/o centrifugación en la mayor medida
posible los ácidos oleanólico y maslínico, precipitados del extracto concentrado,
incluso parcialmente diluido, resultante de los procesos de extracción indicados en
las reivindicaciones primera y segunda, lavando estos ácidos del aceite y sustancias
30 acompañantes mediante hexano, otros disolventes apolares, o mezclas de ellos, en
frío o en caliente, decolorando en caso necesario los productos obtenidos.

por centrifugación y/o filtración, sometiéndose el producto, en caso necesario, a procesos de decoloración.

- 8) Procedimiento de obtención de los ácidos maslínico (principalmente), oleanólico,, y productos derivados, según reivindicaciones primera a séptima, caracterizado por el tratamiento de las sales de los ácidos oleanólico y maslínico con medios y/o sustancias ácidas, preferentemente minerales, para la obtención de los ácidos libres, procediéndose, en caso necesario, a procesos de decoloración.

1/1

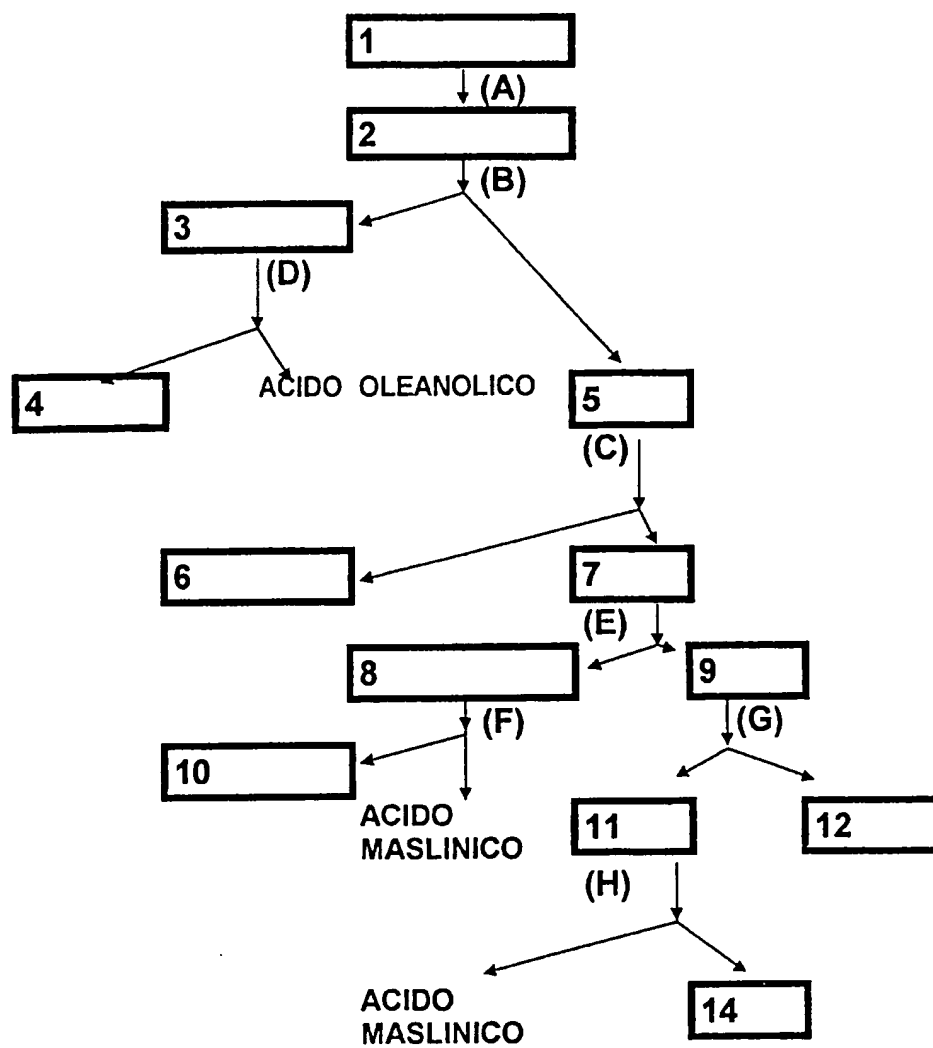


FIGURA 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 97/00190

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC ⁶ B01D11/00, C07C62/32, C11B13/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC ⁶ B01D, C07C, C11B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CIBEPAT, EPODOC, WPIL, CAS		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	VAZQUEZ RONCERO, et al., "Triterpenic acids from the olive tree", 1969, Grasas y Aceites, vol.20(3) pages.: 133-138. the whole document, in particular pages.: 134-136, "Parte Experimental".	1-8
X	EP 093520 A (NORISTAN LIMITED) 09.11.83 pages.:11 and 12, "example 1".	1-8
A	FREGAN, N. Et al., "Minor lipids of the olive drupe at different stages of ripening, 1986, Riv. Ital. Sostanze Grasse, vol. 63(7) } pages.:393-398.	
A	LANZANI, A. Et al., "Olive marc transformation and recovery technology of byproducts for practical applications. Note I", 1985, Riv. Ital. Sostanze Grasse, vol.62(11), pages.:597-604.	
A	BIANCHI, G. Et al., "Pentacyclic triterpene acids in olives", 1994, Phytochemistry, vol.37, pages.:205-207	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
6 November 1997 (06.11.97)		11 November 1997 (11.11.97)
Name and mailing address of the ISA/		Authorized officer
S.P.T.O		
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/ES 97/00190

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 093520 A	09.11.83	AU 8313955 A	03.11.83
		JP 58201713 A	24.11.83
		ZA 8302912 A	26.10.84
		DE 3366910 A	20.01.87
		US 4752606 A	21.06.88
-----	-----	-----	-----

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°
PCT/ES 97/00190

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CEP⁴ B01D11/00, C07C62/32, C11B13/00

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación, seguido de los símbolos de clasificación)

CEP⁴ B01D, C07C, C11B

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

CIBEPAT, EPODOC, WPIL, CAS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
X	VAZQUEZ RONCERO, et al., "Triterpenic acids from the olive tree", 1969, Grasas y Aceites, vol. 20 (3), pp.: 133-138. Todo el documento, en especial págs.: 134-136, "Parte Experimental".	1-8
X	EP 093520 A (NORISTAN LIMITED) 09.11.83 Págs.: 11 y 12, "Ejemplo 1".	1-8
A	FREGAN, N. Et al., "Minor lipids of the olive drupe at different stages of ripening, 1986, Riv. Ital. Sostanze Grasse, vol. 63 (7), pp.: 393-398.	
A	LANZANI, A. Et al., "Olive marc transformation and recovery technology of byproducts for practical applications. Note I", 1985, Riv. Ital. Sostanze Grasse, vol. 62 (11), pp.: 597-604.	
A	BIANCHI, G. Et al., "Pentacyclic triterpene acids in olives", 1994, Phytochemistry, vol. 37, págs.: 205-207	

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" documentos anterior aunque publicado en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad, que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, resultando dicha combinación evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido la búsqueda internacional.
6 Noviembre 1997 (06.11.97)

Fecha de expedición del Informe de Búsqueda Internacional

11 NOV 1997

(11.11.97)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la Búsqueda Internacional O.E.P.M.
C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.
n° de fax +34 1 3495304

Funcionario autorizado
ALFONSO MAQUEDANO
n° de teléfono +34 1 3495474

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional n°

PCT/ ES 97/00190

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
EP 093520 A.	09.11.83	AU 8313955 A JP 58201713 A ZA 8302912 A DE 3366910 A US 4752606 A	03.11.83 24.11.83 26.10.84 20.01.87 21.06.88
<hr/>			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.